

DERWENT-ACC-NO: 1993-191644

DERWENT-WEEK: 199324

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Elastomer compsn. with low impact resilience - obtd. by grafting silane coupler to **styrene-isoprene-styrene block** copolymer contg. **hard and soft** segments then contacting with water

PATENT-ASSIGNEE: BRIDGESTONE CORP[BRID]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0282922 (October 29, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05117491 A	May 14, 1993	N/A	006	C08L 053/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 05117491A	N/A	1991JP-0282922	October 29, 1991

INT-CL (IPC): C08K005/54, C08L053/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05117491A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. is prepd. by grafting a silane coupling agent of formula $R'Si(OR)_3$ (I) to a **styrene-isoprene-styrene block** copolymer contg. polystyrene as **hard** segment and polyisoprene with **vinyl** structure as **soft** segment then contacting with water to form crosslinked structure.

In (I) R' is a functional gp. which has amino, mercapto, **vinyl**, epoxy or methacryloxy gp.; R is alkyl gp. Pref. R' are amino and mercapto gps. and pref. R are methyl and ethyl gps. Block copolymer has a styrene content of 5-50, pref. 10-35 wt.%. The silane coupling agent is used in 0.2-20, pref. 2-10 pts. wt. per 100 pts. wt. of the block copolymer.

ADVANTAGE - Elastomer compsn. has low impact resilience, high energy absorbing capacity and good resistance to permanent compression set. Compsn. can be injection moulded and is useful for **vibration damping** materi

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ELASTOMER COMPOSITION LOW IMPACT RESILIENT OBTAIN GRAFT

SILANE

COUPLE POLYSTYRENE POLYISOPRENE STYRENE BLOCK COPOLYMER
CONTAIN

HARD SOFT SEGMENT CONTACT WATER

ADDL-INDEXING-TERMS:

STYRENE! POLY:ISOPRENE

DERWENT-CLASS: A12 A88 E11

CPI-CODES: A04-B07; A04-C04; A10-C03A; A10-E03; A10-E22A; A12-H10; E05-E01;
E05-E02D;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

B414 B614 B713 B720 B741 B831 F012 F100 H100 H181

H498 H581 H713 H721 J011 J271 M210 M211 M212 M213

M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226

M231 M232 M233 M250 M262 M272 M281 M283 M311 M312

M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M331 M332 M333

M340 M342 M351 M361 M373 M391 M411 M510 M520 M521

M530 M540 M620 M781 M903 M904 Q130 Q140 R038

Ring Index

00012

Markush Compounds

199324-D1101-U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1740U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0002 0010 0202 0203 0226 0306 1075 1102 1990 1994 2000 2001 2020

2022 2176 2180 2198 2202 2207 2300 2465 2493 2545 2617 2620 2623 2751 3163

Multipunch Codes: 014 02& 032 034 036 05- 055 056 117 118 123 229 231 235 24&

24- 250 27& 341 359 456 461 473 476 48- 546 551 556 557 559 560 562 582 623 629
723 724

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1993-085277

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-117491

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 53/02	LLW	7142-4 J		
C 0 8 K 5/54				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-282922

(22)出願日 平成3年(1991)10月29日

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 山本 祐宏

神奈川県横浜市戸塚区上矢部町710

(74)代理人 弁理士 重野 剛

(54)【発明の名称】 低反発弾性エラストマー組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 ハードセグメントにポリスチレンを有し、ソフトセグメントにビニル構造のポリイソブレンを有するSIS構造のブロック共重合体(ビニルSISブロック共重合体)に、下記一般式(1)で示されるシランカップリング剤をグラフトした後、水と接触させて架橋構造としてなる低反発弾性エラストマー組成物。

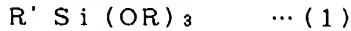
$R' Si(OR)_3 \quad \dots (1)$

((1)式中、R' はアミノ基、メルカプト基、ビニル基、エポキシ基、メタクリロキシ基を含有する官能基を示し、Rはアルキル基を示す。)

【効果】 ビニルSISブロック共重合体を主成分とすることにより、反発弾性を著しく小さくすることができる。このようなビニルSISブロック共重合体にシランカップリング剤を混練りしてグラフト反応させることにより、分子間立体障害が大きくなり反発弾性はより一層小さくなる。成型後は水に接触(浸漬)させるだけで架橋構造とすることができ、圧縮永久歪を大幅に改善することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハードセグメントにポリスチレンを有し、ソフトセグメントにビニル構造のポリイソプレンを有するスチレン-イソプレン-スチレン構造のブロック共重合体に、下記一般式(1)で示されるシランカップリング剤をグラフトした後、水と接触させて架橋構造としてなる低反発弾性エラストマー組成物。



((1) 式中、R' はアミノ基、メルカプト基、ビニル基、エポキシ基、メタクリロキシ基を含有する官能基を示し、Rはアルキル基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は低反発弾性エラストマー組成物に係り、特に高いエネルギー吸収性能を有する低反発弾性エラストマー組成物であって、耐圧縮永久歪にも優れ、しかも高い生産性にて製品化が可能な低反発弾性エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、OA、FA、音響、家電等の各種分野において、制振、防振、吸振材料が注目されており、高いエネルギー吸収性能を有するエラストマーが要求されている。

【0003】 現在提供されているエネルギー吸収性エラストマー材料は次の①～③に大別される。

①ポリノルボルネン又はブチルゴムを主成分とし、軟化剤、充填剤等を配合したゴム組成物。

②ウレタン又はシリコーンを主成分とした超低硬度組成物。

③ポリ塩化ビニル樹脂を主成分とし、フタル酸系ポリエステル等の軟化剤を配合したエラストマー組成物。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記①～③の材料の内、①、②の材料は加硫・架橋工程が必要であるため、その製品化に際してはプレス成型によらざるを得ない。プレス成型ではバリが出ることから、成型後、バリ取りを要するため、生産性に劣る。

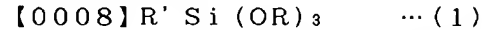
【0005】 これに対して、③の材料は熱可塑性であるため、架橋工程は不要であり、インジェクション（射出）成型が可能であるため、バリ取りも不要である。しかしながら、③の材料は架橋構造を有していない為、高温（例えば70℃）における耐圧縮永久歪が劣るという欠点がある。

【0006】 本発明は上記従来の問題点を解決し、インジェクション成型が可能な、耐圧縮永久歪に優れた低反発弾性エラストマー組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の低反発弾性エラストマー組成物は、ハードセグメントにポリスチレンを

有し、ソフトセグメントにビニル構造のポリイソプレンを有するスチレン-イソプレン-スチレン構造のブロック共重合体（以下「ビニルSISブロック共重合体」と称す。）に、下記一般式(1)で示されるシランカップリング剤をグラフトした後、水と接触させて架橋構造としてなるものである。



((1) 式中、R' はアミノ基、メルカプト基、ビニル基、エポキシ基、メタクリロキシ基を含有する官能基を示し、Rはアルキル基を示す。) 以下に本発明を詳細に説明する。

【0009】 本発明において、主成分となるビニルSISブロック共重合体は、ソフトセグメントにシス又はトランスのポリイソプレンを有する通常のSISブロック共重合体に対し、ソフトセグメントのポリイソプレンがビニル構造となっている点に大きな特徴を有する。このビニルSISブロック共重合体のスチレン含有量は、5～50重量%、特に10～35重量%であることが好ましい。このようなビニルSISブロック共重合体としては、市販品として商品名「VS-1」（（株）クラレ製）が提供されている。

【0010】 なお、本発明の低反発弾性エラストマー組成物において、ビニルSISブロック共重合体の一部を、SIS（スチレン-イソプレン-スチレン）、SB（スチレン-ブタジエン-スチレン）、水素添加SIS、水素添加SBS、SBR（スチレン-ブタジエン-ラバー）等の他のエラストマーに置換することも可能である。

【0011】 このようなビニルSISブロック共重合体にグラフトさせるシランカップリング剤は、 $R' Si(OR)_3$ の構造を有し、R' はアミノ基、メルカプト基、ビニル基、エポキシ基、メタクリロキシ基を含有する官能基であり、Rはアルキル基であるが、好ましくは、R' がアミノ基、メルカプト基で、Rがメチル基、エチル基であるものが挙げられる。このようなシランカップリング剤としては東芝シリコーン社や信越化学社等から上市されているものを使用することができその添加量はビニルSISブロック共重合体100重量部に対して0.2～20重量部、特に2～10重量部とするのが好ましい。

【0012】 本発明の低反発弾性エラストマー組成物においては、得られる成型体に柔軟性を付与（低硬化化）させる目的で、軟化剤を配合しても良い。軟化剤としては、通常、ゴム等に使用されている軟化剤を使用することができるが、好ましくはパラフィン系、ナフテン系、アロマ系等の石油系軟化剤又はこれらの混合物が使用され、その添加量はビニルSISブロック共重合体100重量部に対して10～300重量部の範囲で目標とする硬度により適宜決定される。因みに、軟化剤は、例えば、ビニルSISブロック共重合体100重量部に対

し、0～200重量部の添加で、エラストマー組成物の初期硬度を67°（JIS-A）から0°まで変化させることができる。

【0013】また、前記シランカップリング剤がビニルSISブロック共重合体にグラフトする際の反応を促進する目的で、必要に応じて、酸化亜鉛、脂肪酸亜鉛塩、又はこれらの混合物を前記SISブロック共重合体100重量部に対して0.5～20重量部、好ましくは2～10重量部含有させても良い。

【0014】更に、カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム等の一般にゴムや熱可塑エラストマーに使用されている充填剤や補強剤を物性に影響を及ぼさない範囲で添加することも可能である。

【0015】本発明の低反発弾性エラストマー組成物を製造するには、ビニルSISブロック共重合体及びシランカップリング剤と、更に軟化剤等の他の添加剤とをニーダー等の通常の混練機で混練りしてビニルSISブロック共重合体にシランカップリング剤をグラフト反応させ、得られたグラフトポリマーを成型し、成型体を水と接触させて架橋構造とする。成型体を水に接触させる方法としては、成型体を水又は温水に浸漬する、或いは、成型体をスチームにあてるなどの方法を採用することができる。

【0016】本発明の低反発弾性エラストマー組成物は、次のような各種分野の構成材料として工業的に極めて有用である。

【0017】①音響機器

レーザーディスク (機器支持材、足ゴム)
CD (機器支持材、足ゴム)
VTR (モーター支持材、足ゴム)
ビデオカメラ (機器支持材、パッキン)
スピーカーエッジ

②FA機器

自動搬送ライン (ストッパー)
ロボット (ストッパー)

*③OA機器

ハードディスクドライブ (機器支持材、足ゴム)
フロッピードライブ (機器支持材、足ゴム)
複写機 (機器支持材、ロール)
CD-ROM (機器支持材、パッキン、足ゴム)
プリンター (機器支持材、足ゴム、ロール)

④家電製品

洗濯機 (足ゴム、洗濯槽支持材)
掃除機 (車輪)

⑤その他

ヘルメット (衝撃吸収材)

【0018】

【作用】本発明の低反発弾性エラストマー組成物においては、ビニルSISブロック共重合体を主成分とすることにより、反発弾性を著しく小さくすることができる。

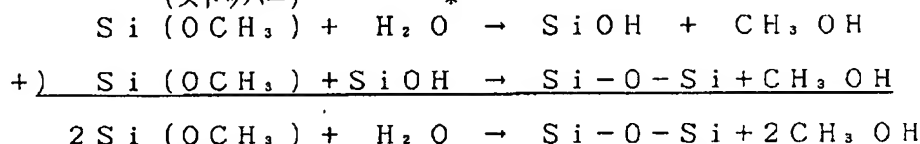
【0019】このようなビニルSISブロック共重合体にシランカップリング剤を混練りしてグラフト反応させることにより、分子間立体障害が大きくなり反発弾性はより一層小さくなる。しかして、グラフト反応により得られるグラフトポリマーは熱可塑性を示すため、通常のプラスチック射出成型機や押出機等で成型することができる。従って、プレス成型におけるバリ取り等の2次加工が不要である。

【0020】しかも成型後は水に接触（浸漬）させるだけで架橋構造とすることができ、圧縮永久歪を大幅に改善することができる。

【0021】なお、シランカップリング剤グラフトポリマーの水架橋については、様々な文献がでているが、一般に下記スキーム式にて進行するものと考えられている。

【0022】

【数1】



(反応触媒DBTDL*)

*ジブチル錫ジラウレート

【0023】

【実施例】以下に実験例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。なお、以下において用いた配合材料及び配合A～Dは次の通りである。

【0024】

VS-1 : ポリスチレン-ポリビニルイソブレンブロック共重合体 (クラレ社製)

※パラフィン系オイル：サンパー2280（日本サン石油社製）

γ-MPS : γ-メルカプトトリプロピルメトキシシラン（信越化学社製）

タフテックK2141：スチレン-エチレン-ブテンブロック共重合体（旭化成社製）

※50 配合A（PHR）

5
 VS-1 = 100
 パラフィン系オイル = 50
 γ-MPS = 5
 ステアリン酸亜鉛 = 5
 配合B (PHR)
 VS-1 = 100
 パラフィン系オイル = 50
 DBTDL = 5
 配合C (PHR)
 VS-1 = 100
 パラフィン系オイル = 50
 配合D (PHR)
 VS-1 = 100
 パラフィン系オイル = 50
 γ-MPS = 5
 配合E (PHR)
 VS-1 : 100
 パラフィン系オイル : 50
 γ-MPS : 10
 配合F (PHR)
 VS-1 : 100
 パラフィン系オイル : 50
 ステアリン酸亜鉛 : 10
 DBTDL : 0.5

実施例1

ニーダー (容量1 l) にて上記配合A, Bのものを、ニ*

6
 *ーダー設定温度120℃、最終温度128℃、混練り時間10分にてそれぞれ混練りし、各々混練物A, Bを得た。混練後、直ちに4インチロール (設定温度130℃) にて混練物A/B=95/5 (重量比) にてブレンドし、シーティングした後、プレスにて直径29.0mm、厚み12.7mmの円柱サンプルを作成した。プレスはプレス温度140℃にて5分間加圧保持した後、冷却し、60℃にてサンプルを取り出すことにより行なった。

- 10 【0025】この円柱サンプルを90℃の温水に24時間浸漬放置した後、常温にて約1時間放置後、硬度 (JIS-A)、圧縮永久歪 (JISK6301, 70℃×22時間, 25%圧縮)、反発弾性率 (JISK6301) を測定した。結果を表1に示す。

【0026】比較例1

配合Cのものを実施例1と同様にして混練りし、得られた混練物Cを用いて同様にして円柱サンプルを作成した。このものの硬度、圧縮永久歪、反発弾性率の測定結果を表1に示した。

- 20 【0027】比較例2

タフテックK2141を用いて実施例1と同様にしてプレスにて円柱サンプルを作成し、このものの硬度、圧縮永久歪、反発弾性率の測定結果を表1に示した。

【0028】

【表1】

例	実施例1	比較例1	比較例2
配 合	A/B = 95/5	C	タフテックK2141
温水処理の有無	有	無	無
硬度 (JIS-A)	35	26	40
圧縮永久歪 (%) (JISK6301)	38	95	35
反発弾性率 (%) (JISK6301)	9	15	68

【0029】表1より次のことが明らかである。即ち、ポリマーとしてビニルSISブロック共重合体を用いることにより通常のスチレン系エラストマー (SEBS) を用いた比較例2に比べて反発弾性を著しく低く抑えることができる。しかし、このビニルSISブロック共重合体にシランカップリング剤がグラフトすることにより、分子間立体障害が大きくなり、比較例1に比べても反発弾性が良好となる。また、水架橋を行なうことにより圧縮永久歪が大きく改善される。

【0030】実施例2

実施例1において、混練物A/B=95/5 (重量比) ※50

40※としたこと以外は同様にして円柱サンプルを作成し、このものの硬度、圧縮永久歪、反発弾性率を測定し、結果を表2に示した。

【0031】実施例3

実施例2において、配合Aの代りに配合Dを用いたこと以外は同様にして円柱サンプルを作成し、このものの硬度、圧縮永久歪、反発弾性率を測定し、結果を表2に示した。

【0032】比較例3

実施例1において、配合A, Bを用いず配合Cのみを用いたこと以外は同様にして円柱サンプルを作成し、この

ものの硬度、圧縮永久歪、反発弾性率を測定し、結果を *【0033】
表2に示した。 * 【表2】

例	実施例2	実施例3	比較例3
配 合	A/B = 95/5	D/B = 95/5	C
温水処理の有無	有	有	有
硬度 (JIS-A)	35	34	26
圧縮永久歪 (%) (JISK6301)	38	70.8	95
反発弾性率 (%) (JISK6301)	9	13	19

【0034】表2より次のことが明らかである。即ち、
比較例3に比べて、実施例3では、 γ -MPSを加え温
水架橋することで反発弾性率、圧縮永久歪が共に改善さ
れている。この実施例3に更にステアリン酸亜鉛を加え
た実施例2では、更に γ -MPSのグラフトが促進され 20
るため、反発弾性率、圧縮永久歪がより一層改善されて
いる。

【0035】実験例1

※配合Aと配合Eとをそれぞれ実施例1と同様にして混練
し、各々の混練物の安定性を70℃で所定時間放置した
後のゲル分率の経時変化及び成型状態の経時変化を調べ
た。ゲル分率は、トルエンに不溶なポリマーの割合を示
すもので、下記式で算出される。

【0036】

【数2】

$$\text{ゲル分率 (\%)} = \frac{\text{不溶なVS-1の重量}}{\text{初期のVS-1の重量}} \times 100$$

【0037】なお、トルエンはVS-1の良溶媒で、溶
解の際はサンプル約0.2gを100ccのトルエンに
入れ、常温で約6時間、スティックミキサーにて攪拌
後、濾紙にて濾過し、80℃の真空乾燥機で乾燥後、濾 30
紙の重量を測定し、もとの重量との差をゲル分の重量と
して算出した。また、成型状態は、ロール温度130℃
でのシートの巻き付き具合で示し、下記基準で評価し ★

★た。

○…良好

△…表面ざざざに荒れる

×…作業不可

結果を表3、表4に示す。

【0038】

【表3】

放置時間 (時間)	ゲル分率 (%)	
	配合A	配合E
0 (練り直後)	0.67	0.12
24	63.04	—
48	100	—
60		9.31
88		11.72

【0039】

☆ ☆【表4】

放置時間 (時間)	成型状態	
	配合A	配合E
0 (練り直後)	○	○
24	△	○
48	×	○
60	×	○
88	×	○

【0040】実施例4

配合E及び配合Fを各々実施例1と同様にして混練し、混練物E/F=50/50(重量比)となるようにブレンドしたこと以外は実施例1と同様にして円柱サンプル*

*を作成し、このものの硬度、圧縮永久歪、反発弾性率を測定し、結果を実施例2の結果と共に表5に示した。

【0041】

【表5】

例	実施例2	実施例4
配 合	A/B = 95/5	E/F = 50/50
温水処理の有無	有	有
硬度 (JIS-A)	35	35
圧縮永久歪 (%) (JISK6301)	38	37
反発弾性率 (%) (JISK6301)	9	10

【0042】 γ -MPSとステアリン酸亜鉛とは反応性が大きいので、配合Aのように両者を一緒にしておくこと常温においても徐々に反応していく可能性がある。そこで配合E/Fの様に両者を別々に練っておいて、成形時に各ペレットをドライブレンドして成形すれば貯蔵安定性が大幅に改善される。このようにして得られるものも、実施例4に示されるように、圧縮永久歪、反発弾性率に優れるものである。

【0043】

※ 【0044】

※【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の低反発弾性エラストマー組成物によれば、圧縮永久歪が著しく改善された高特性低反発弾性エラストマー組成物が提供される。しかも、本発明の低反発弾性エラストマー組成物は射出成型、押出成型等で成型可能であり、しかも容易に水架橋することができることから、バリ取り等の2次加工を排除して、高い生産効率にて製品化することが可能である。